

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

19 AUG 2004

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/070639 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01D 3/06, 3/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01282

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Februar 2003 (10.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 07 442.9 22. Februar 2002 (22.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEUSER, Jürgen [DE/DE]; Minkweg 29a, 47803 Krefeld (DE). VERHOEVEN, Werner [BE/BE]; Epiceadreef 3, B-2920 Kalmthout (BE). SLUYTS, Domien [BE/BE]; Elzenlaan 4, B-2940 Hoevenen (BE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

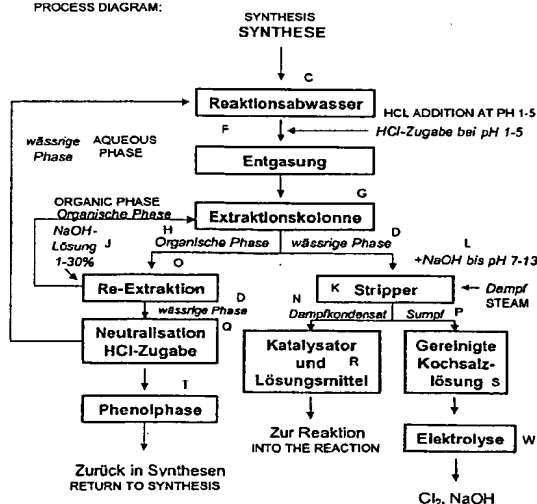
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PREPARATION OF WASTE WATER CONTAINING SODIUM CHLORIDE FOR USE IN CHLOR-ALKALI ELECTROLYSIS

(54) Bezeichnung: AUFBEREITUNG VON KOCHSALZ ENTHALTENDEN ABWÄSSERN ZUM EINSATZ IN DER CHLOR-ALKALI-ELEKTROLYSE

Prozessschema:
PROCESS DIAGRAM:



C... REACTION WASTE WATER
D... AQUEOUS PHASE
F... DEGASIFICATION
G... EXTRACTION COLUMN
H... ORGANIC PHASE
J... NaOH SOLUTION 1-30 %
K... STRIPPER
L... +NaOH TO PH 7-13
N... STEAM CONDENSATE
O... RE-EXTRACTION
P... BOTTOM
Q... NEUTRALIZATION OF HCL ADDITION
R... CATALYST AND SOLVENT
S... PURIFIED SODIUM CHLORIDE SOLUTION
T... PHENOL PHASE
W... ELECTROLYSIS

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing waste water containing sodium chloride. Said method is characterized in that an aqueous sodium chloride solution is obtained by a specific sequence of acidulation, extraction, alkalization and stripping steps. The sodium chloride solution can then be used immediately for chlor-alkali electrolysis.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von kochsalzhaltigen Abwässern, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine bestimmte Abfolge von Säuerungs-, Extraktions-, Alkalisierungs- und Strippschritten eine wässrige Kochsalzlösung erhalten wird, welche direkt in die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann.

LeA 35606

WO 03/070639 A1



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW; ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

z/ppts

10/505196

PCT/EP03/01282

DT09 Rec'd PCT/PTO 19 AUG 2004

- 1 -

Aufbereitung von Kochsalz enthaltenden Abwässern zum Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von kochsalzhaltigen Abwässern, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine bestimmte Abfolge von Säuerungs-, Extraktions-, Alkalisierungs- und Strippschritten eine wässrige Kochsalzlösung erhalten wird, welche direkt in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann.

10

Bei vielen chemischen Prozessen fällt ein kochsalzhaltiges Abwasser an. Beispielsweise beim Phasengrenzflächenprozess zur Herstellung von Polycarbonat, oder der Herstellung von Diphenylcarbonat ebenfalls im Phasengrenzflächenprozess und vielen anderen chemischen Reaktionen, in welchen direkt oder indirekt Kochsalz entsteht. (sich z. B. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, S. 33 ff.)

15

Um solche Abwässer zu reinigen sind bereits viele Methoden bekannt, so z.B. Aktivkohle-Adsorption, Destillation, Extraktion oder Ozonolyse. Die gereinigten Abwässer sind dann zwar von den meisten Verunreinigungen befreit, jedoch ist das Abwasser aufgrund des verbleibenden Kochsalzes nicht geeignet, um in die Umwelt eingeleitet zu werden. Beispielsweise ist es besonders problematisch, wenn die Einleitung in Süßwassergebiete, die unter Umständen noch zur Trinkwasserversorgung benutzt werden, geschieht.

20

25

Es stellt sich daher die Frage, wie man solche Abwässer besser beseitigen könnte. Eine denkbare Möglichkeit wäre der Einsatz solcher Abwässer in der Chlor-Alkali-Elektrolyse. Dadurch würde erstens die Umwelt nicht mit dem Salz belastet, zweitens Ressourcen geschont und dadurch auch Rohstoffkosten eingespart.

30

Für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse kommen jedoch nur Abwässer in Frage, die als Anionen praktisch ausschließlich Chloride enthalten. Deshalb müssen Abwässer, welche noch weitere Anionen und organische Verunreinigungen enthalten, zuvor entsprechend aufbereitet werden.

5

Beispielsweise enthalten Abwässer, die bei der Polycarbonat - oder Diarylcarbonatproduktion entstehen, neben Kochsalzkonzentrationen von 2 bis 20 % noch Carbonate aus der Phosgenhydrolyse. Außerdem sind, abgesehen von diesen anorganischen Salzen, auch organische Verunreinigungen anwesend. So sind noch Reste von Phenolen oder Bisphenolen, Katalysator und Lösungsmittel vorhanden. All diese Verunreinigungen müssten auf ein Minimum reduziert werden, um den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse zu ermöglichen.

Aus EP A1 0 396 790 ist bekannt, dass man anfallende, verdünnte Lösungen durch Reaktiv-Extraktionsschritte so aufarbeiten kann, dass man ein verwertbares Konzentrat bestimmter Bestandteile erhält. Es wird jedoch keine geschlossene Lösung für alle anfallenden Lösungsströme offenbart. Auch wird nichts über eine mögliche Aufreinigung eines kochsalzhaltigen Abwasserstromes zur Verwendung in der Chlor-Alkali-Elektrolyse gesagt.

20

Ähnliche Aufarbeitungsmethoden mittels physikalischer Extraktionsschritte sind dem Fachmann ebenfalls bekannt (s. z.B. Ullmanns Encyclopedia of industrial chemistry Volume B3 Seite 6.3 bis 6.6.) Hier werden jedoch nur verdünnte Abwasserströme durch Extraktionsmethoden so gereinigt, dass man die Verunreinigungen in konzentriertere Lösungen überführt, die sich dann wesentlich leichter bzw. kostengünstiger entsorgen lassen.

Aus DE-A 195 10 063 ist bekannt, dass man kochsalzhaltige Reaktionsabwässer, wie sie bspw. aus den Phasengrenzflächenverfahren zur Polycarbonat- oder Diphenylcarbonatsynthese anfallen, mittels einer Reaktivextraktion nach Ansäuern so aufarbeiten kann, dass eine zur Einleitung in die Umwelt geeignete Lösung erhalten wird.

30

Es wird auch darauf hingewiesen, dass man diese Lösung nach entsprechender Aufkonzentration in der Chlor-Alkali-Elektrolyse einsetzen kann. Das dort beschriebene Verfahren ist jedoch nicht geeignet um direkt eine für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse geeignete Lösung zu liefern. Die nach diesem Verfahren
5 noch vorhandene organische Restfracht würde bei einer Aufkonzentration ebenfalls aufkonzentriert und damit würde die Lösung für die Chlor-Alkali-Elektrolyse ungeeignet. Selbst in der nach diesem Verfahren ohne Aufkonzentration erhältlichen Lösung wäre die organische Restfracht noch zu hoch, um die Lösung im heutzutage bevorzugten Membranverfahren zur Chlor-Alkali-Elektrolyse einzusetzen. So offenbart die DE-A 195 10 063 lediglich Abwässer mit einem CSB-Wert von bevorzugt
10 < 100 ppm, in den Beispielen mindestens 34 ppm. Diese Abwässer wären nicht für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse geeignet.

Diese bekannten Verfahren zur Aufbereitung der Prozessabwässer führen demnach
15 nicht direkt zu einer zum Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse, insbesondere nach dem Membranverfahren, geeigneten, kochsalzhaltigen Lösung. Es findet sich auch kein Hinweis, dass es mit Hilfe der bisher verfügbaren Techniken möglich sein könnte, dies zu erreichen.

Es stellte sich somit, ausgehend vom Stand der Technik, die Aufgabe ein verbessertes Aufbereitungsverfahren für kochsalzhaltige Abwässer verfügbar zu machen, welches zu kochsalzhaltigen Lösungen führt, welche für die direkte Verwendung in der Chlor-Alkali-Elektrolyse geeignet sind, sowie zu einer möglichst geschlossenen Verwendung der Teilströme bei Erhalt möglichst geringer Abfallmengen.
25

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man kochsalzhaltige Prozess-Abwässer sehr wohl so aufbereiten kann, dass die verbleibende Kochsalzlösung direkt in die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann, indem man das Prozessabwasser
30

- mit HCl ansäuert und entgast
- anschließend mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert,
- die wässrige Phase alkalisiert und
- mit Wasserdampf Stripped.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erzielt dabei gegenüber den bekannten Verfahren des Standes der Technik folgende überraschenden Vorteile:

1. Die erhaltene Salzlösung kann direkt in der Elektrolyse eingesetzt werden, ein
10 Aufkonzentrieren ist nicht notwendig. Im Falle einer Membran-Elektrolyse ist keine Salzreinigung mehr notwendig und das Rezyklieren des Wassers ist möglich.
2. Salz- und Wassermengen werden reduziert.
3. Im Falle der Diphenylcarbonatproduktion werden die als Verunreinigung im
15 Abwasser vorhandenen Diphenylcarbonatreste während der Extraktion zu Phenol umgesetzt.
4. Die extrahierten Phenole kann man wieder als Rohstoff in die Synthese einsetzen.
5. Es verbleiben nur kleine Mengen Abwasser, was der Umwelt zugute kommt.
- 20 6. Das Verfahren kann auch ohne den Einsatz von Komponenten zur Reaktivextraktion betrieben werden.
7. Der erzielte CSB-Wert im aufgearbeiteten Abwasser liegt unterhalb von 30 ppm und damit unterhalb der Anwendungsgrenze des CSB-Verfahrens. Der Wert ist daher nicht genau bestimmbar aber sehr gering.
- 25 8. Gehalt an phenolischen Verunreinigungen < 1 ppm, an Phenol von < 0,3 ppm, an Bisphenol unter der Nachweisgrenze, Katalysatorreste < 1 ppm und organisches Lösungsmittel < 1 ppm.

30

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Abwasser aus der Reaktion zuerst mit HCl, bevorzugt mit handelsüblicher 37%iger wässriger Säure, bis zu einem pH-Wert von 1-5, bevorzugt von 3 bis 4, ganz besonders bevorzugt 3

angesäuert. Die Carbonate werden so in Kohlensäure umgesetzt, welche als Gas entweicht. Die Kohlensäure kann man unter Umständen zurückgewinnen, um sie in einem Reformier zu CO umzusetzen. Weiterhin werden phenolische Anionen in die entsprechenden freien phenolischen Verbindungen umgewandelt.

5

Die saure Lösung wird anschließend mit einem Extraktionsmittel in Kontakt gebracht. Als Extraktionsmittel können apolare organische Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Chlorbenzol oder eine Mischung dieser beiden, MIBK (Methylisobutylketon) oder Ether, bevorzugt Methylenchlorid, Chlorbenzol oder eine
10 Mischung dieser beiden eingesetzt werden. Alternativ kann man eine nicht lösliche Base, bevorzugt langkettige tertiäre Amine, wie z.B. Alamin oder tri-iso-octyl-amin, insbesondere tri-iso-octyl-amin, als Reaktiv-Extraktionsmittel verwenden, gelöst in inerten apolaren organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Erdölfractionen, bevorzugt wird z.B. Shell-Sol AB. Bevorzugt wird jedoch die physikalische
15 Extraktion mit inerten organischen Lösungsmitteln. Hierbei werden die phenolischen Verbindungen und andere organische Verbindungen aus der wässrigen Lösung entfernt. Diese Extraktion findet in mehreren, bevorzugt 4-10 Stufen statt. Dazu können Mixer-Settler oder Extraktionskolonnen, bevorzugt Extraktionskolonnen, besonders bevorzugt pulsierte Füll-oder Siebbodenkolonnen eingesetzt
20 werden, s. z. B. Perry's Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, New York, 1999, 15-44 bis 15-46. Es wird dabei ein Verhältnis von organischer Phase zu wässriger Phase von 5:1 bis 1:5, bevorzugt von 3:1 bis 1:3, ganz besonders bevorzugt von 1:2 angestrebt.

25 Die erhaltene organische Extraktionsphase wird anschließend mit einer wässrigen Natronlauge, in einer Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, re-extrahiert. Hierbei wird die alkalisch-wässrige Phase in einem deutlichen Unterschuss als Extraktionsmittel eingesetzt, um möglichst hohe Phenolatkonzentrationen in der alkalisch-wässrigen Phase zu erreichen. Zur Extraktion mit wässriger
30 Natronlauge würde ein Verhältnis von wässriger Natronlauge zu organischer Phase von etwa 1:50 bis 1:1000, bevorzugt 1:400 bis 1:1000 genügen. Die genauen

Verhältnisse hängen jedoch von der Konzentration an Phenol in der aufzuarbeitenden organischen Phase ab, da es sich um eine reaktive Extraktion handelt, in welcher ca. 1.1-1.5, bevorzugt 1.2-1.3, besonders bevorzugt 1.25 Mol NaOH pro Mol Phenol eingesetzt werden müssen. Dementsprechend müssen die Mengen jeweils an die

5 Konzentration von Phenol in der organischen Phase angepasst werden. Um jedoch ein mischbares Verhältnis zu erhalten, was bei Verhältnissen von 1:50 bis 1:1000 nicht gegeben ist, wird Natronlauge im Kreis gefahren, wodurch ein tatsächliches Verhältnis von im Kreis gefahrener Natronlauge zu organischer Phase von ca. 1:10 erreicht wird. Von der im Kreis gefahrenen Natronlauge wird jeweils ein Teilstrom

10 entnommen, der durch Frischlauge ersetzt wird. Das Verhältnis entnommener Teilstrom zu Mengenstrom der extrahierten organischen Phase entspricht nun dem oben genannten Verhältnis. Das hierbei erhaltene wässrige Extrakt kann man weiter behandeln, um Phenole zurückzugewinnen.

15 Eine bevorzugte Verfahrensweise besteht darin dass die Re-extraktion mit Natronlauge zweistufig durchgeführt wird. Hierbei wird im ersten Extraktionsschritt mit einer wässrigen Natronlauge/Phenolatlösung, welche aus dem entnommenen Teilstrom der zweiten Extraktionsstufe, unter Zusatz zusätzlicher NaOH zur Wiederherstellung der Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, gebildet

20 wird, wie zuvor beschrieben extrahiert. Der in dieser Stufe anfallende Teilstrom wird direkt der Phenolrückgewinnung zugeführt und eine entsprechende Menge an Lauge aus der zweiten Stufe als Frischlauge, unter Zusatz zusätzlicher NaOH zur Wiederherstellung der Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, wieder zugeführt. Im zweiten Extraktionsschritt wird mit NaOH einer Konzentration von

25 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, wie oben beschrieben extrahiert, wobei der entnommene Teilstrom durch Frischlauge ersetzt wird und dieser Teilstrom, unter Zusatz zusätzlicher NaOH zur Wiederherstellung der Konzentration von 1-30%, bevorzugt 5 bis 20 % NaOH, als Frischextraktionsmittel der ersten Stufe zugeführt wird. Als entnommenen Teilstrom der ersten Stufe erhält man eine konzentrierte

30 wässrige-alkalische Lösung der Phenolate, aus der durch einfaches Neutralisieren mit HCl zwei Phasen entstehen, die in einem einfachen Trennbehälter getrennt werden

können. Auf diese Weise bekommt man eine obere Phase, die etwa 90 % der Phenolmenge enthält, und die man entweder wieder in eine Synthese (z.B. DPC) einsetzen kann oder anderweitig beseitigt. Die andere Phase besteht aus einer geringfügig mit Phenol belasteten wässrigen Kochsalzlösung und wird in das aufzuarbeitende Reaktionsabwasser rückgeführt.

Der Gehalt an phenolischen Verbindungen der organischen Phase wird durch diese Reextraktion auf unterhalb 1ppm abgesenkt. Die so von phenolischen Verbindungen befreite organische Phase wird als Extraktionsmittel wieder in die Extraktion des Reaktionsabwassers zurückgeführt. Die zweistufige Re-extraktion kann beispielsweise in Form einer Gegenstromextraktion ausgelegt sein. Diese Re-extraktionen werden bevorzugt in einem Mixer-Settler durchgeführt, z.B. wie in Perry's Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, New York, 1999, 15-22 bis 15-29 beschrieben.

Das extrahierte, von phenolischen und anderen organischen Verbindungen weitgehend befreite kochsalzhaltige Prozessabwasser wird nun mit wässriger Natronlauge beliebiger Konzentration, bspw. 1-50 % NaOH, bis zu einem pH von 7-13, bevorzugt 8-12, alkalisiert und mit Wasserdampf bei 1-4, bevorzugt 2-3, besonders bevorzugt 2,5 bar in einer Strippkolonne, s. z.B. "azeotrope Destillation" in Perry's Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, New York, 1999, 13-68 bis 13-75, gestrippt. Die Menge an Wasserdampf verhält sich dabei zur Menge an zu strippender Lösung wie 1-5, bevorzugt 2-4, besonders bevorzugt 3-3,5 zu 100. Bei diesem Schritt wird sowohl der Katalysator als auch das Restlösungsmittel entfernt. Die Kopfgase der Kolonne enthalten daher den Katalysator und Restlösungsmittel, werden kondensiert und können zurück in die Synthesereaktion gegeben werden. Das Sumpfprodukt ist eine reine Kochsalzlösung, die nunmehr direkt in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden kann.

Die Gehalt an Restorganica in der so aufbereiteten Kochsalzlösung ist $< 0,3$, bevorzugt $< 0,1$ ppm, Bisphenole und Katalysatorreste sind nicht mehr nachweisbar und der Restgehalt an organischen Lösungsmitteln ist < 1 ppm, bevorzugt $< 0,1$ ppm.

- 5 Alle Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden, soweit nicht ausdrücklich anders beschrieben, bei Temperaturen unterhalb des niedrigsten Siedepunktes der jeweils verwendeten Lösungsmittel und bei Atmosphärendruck durchgeführt. Bei Bedarf können die Schritte jedoch auch bei Temperaturen oberhalb dieser Temperaturen bei gleichzeitig entsprechend angepasstem Druck durchgeführt werden.

10

Die anschließenden Schemata sollen das erfindungsgemäße Verfahren sowie explizit die Reextraktion illustrieren ohne jedoch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung einzuschränken.

Beispiele:

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung illustrieren ohne sie jedoch einzuschränken:

5

Beispiel 1

Ein Abwasser aus der Diphenylcarbonatproduktion enthält 200 ppm Phenol, 30 ppm Ethylpiperidin (EPP), 2 ppm Diphenylcarbonat und 0.25 % Natriumcarbonat.

10

98 kg dieses Abwassers werden mit 2 kg 37 %-iger Chlorwasserstoffsäure auf pH 4 gebracht und entgast. Die Restkonzentration an Carbonationen beträgt weniger als 200 ppm.

15

Diese Lösung wird anschließend in einer Extraktionskolonne mit Länge 5 Meter, 0,05 Meter Durchmesser und 50 Siebböden mit der halben Menge (Gewichtsverhältnis) an Methylenchlorid extrahiert.

20

Die Phenolkonzentration im Abwasser nach der Extraktionskolonne beträgt < 200 ppb. Das Verhältnis Abwasser zu Extraktionsmittel (Methylenchlorid) ist 2 : 1.

25

Anschließend werden die resultierenden 50 kg Lösungsmittel, die 400 ppm Phenol und 4 - 5 ppm Diphenylcarbonat enthalten, in 2 Mixer Settlern im Gegenstromverfahren mit 250 g 20 %-ige Natronlauge re-extrahiert. Das Re-Extrakt wird mit 241 g 37 %-iger HCl neutralisiert. Diese Lösung entmischt sich und ergibt 19 g organische Phase (95 % Phenol) und 493 g Wasserphase (1 % Phenol) bei pH 4. Diese 493 g wässrige Phase werden zum Frischabwasser in den Extraktionsbeginn zurückgeführt. 50 kg gereinigtes, wasserhaltiges Lösungsmittel wird wieder in die Extraktion zurückgeführt.

30

100 kg extrahiertes Reaktionsabwasser aus der Extraktion wird anschließend in einem Stripper mit 3.15 kg Wasserdampf bei 2.5 bar gestrippt. Als Kopfdestillat verbleiben 1,03 kg an EPP und methylenchlorid enthaltendem Wasser, welches zurück in die Synthese geführt werden kann. Als Sumpf verbleiben 102,3 kg einer wässrigen
5 Kochsalzlösung mit 15-18 % Kochsalz und < 1 ppm EPP und < 1ppm Methylenchlorid.

Der CSB liegt bei 28 ppm und ist damit nicht mehr reproduzierbar messbar, da die Empfindlichkeit der Methode nicht ausreicht. Der hohe NaCl Gehalt der Lösung
10 führt zudem zu erhöhten Messwerten, so dass der tatsächliche CSB noch deutlich darunter liegt.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Reinigung von Chloridhaltigen Abwässer, die Säuren, Basen und Lösungsmittelreste enthalten dadurch gekennzeichnet, dass die Abwässer durch Ansäuern, anschließende Extraktion, Alkalisieren und Strippen aufgearbeitet werden.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abwässer dem Phasengrenzflächenverfahren zur Polycarbonat- oder Diphenylcarbonat-herstellung entstammen.
10
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst Carbonate durch Ansäuern und Entgasung entfernt werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Extraktion mit Lösungsmittel die phenolischen und andere organische Verbindungen entfernt werden.
15
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Extraktion mit Basen in einer Reaktiv-Extraktion die Säuren entfernt werden.
20
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion in einem Kolonne durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Re-Extraktion des organischen Extraktionsmittels mit wässrig-alkalischer Lösung und anschließende Neutralisation des wässrigen Re-extrakts die phenolischen Verbindungen zurückgewonnen werden.
25
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Re-extraktion in Mixer-Settlern durchgeführt werden.
30

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Re-extraktionen nach dem Gegenstromprinzip durchgeführt werden.
- 5 10. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Re-extraktion zweistufig durchgeführt wird.

Fig. 1

Prozessschema:

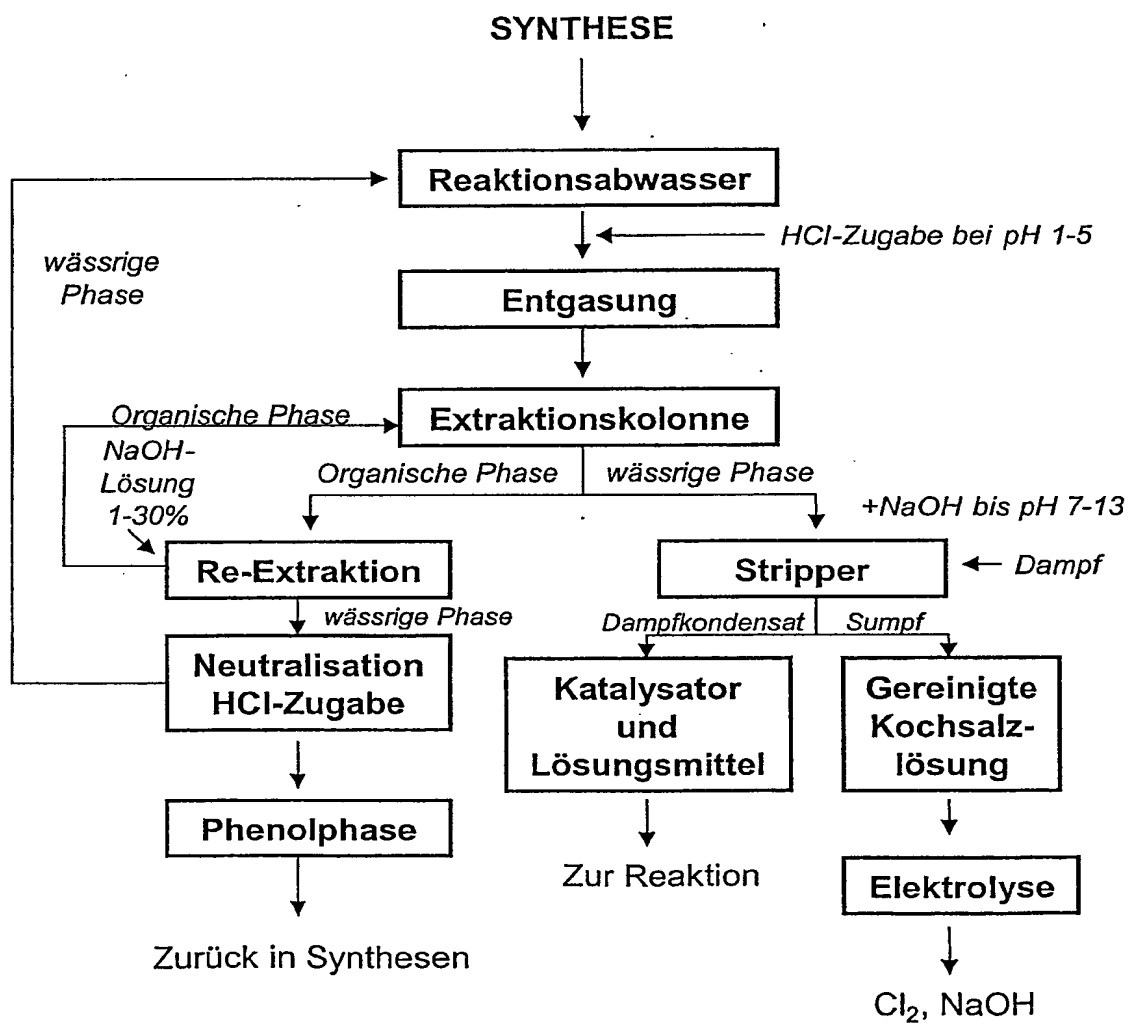
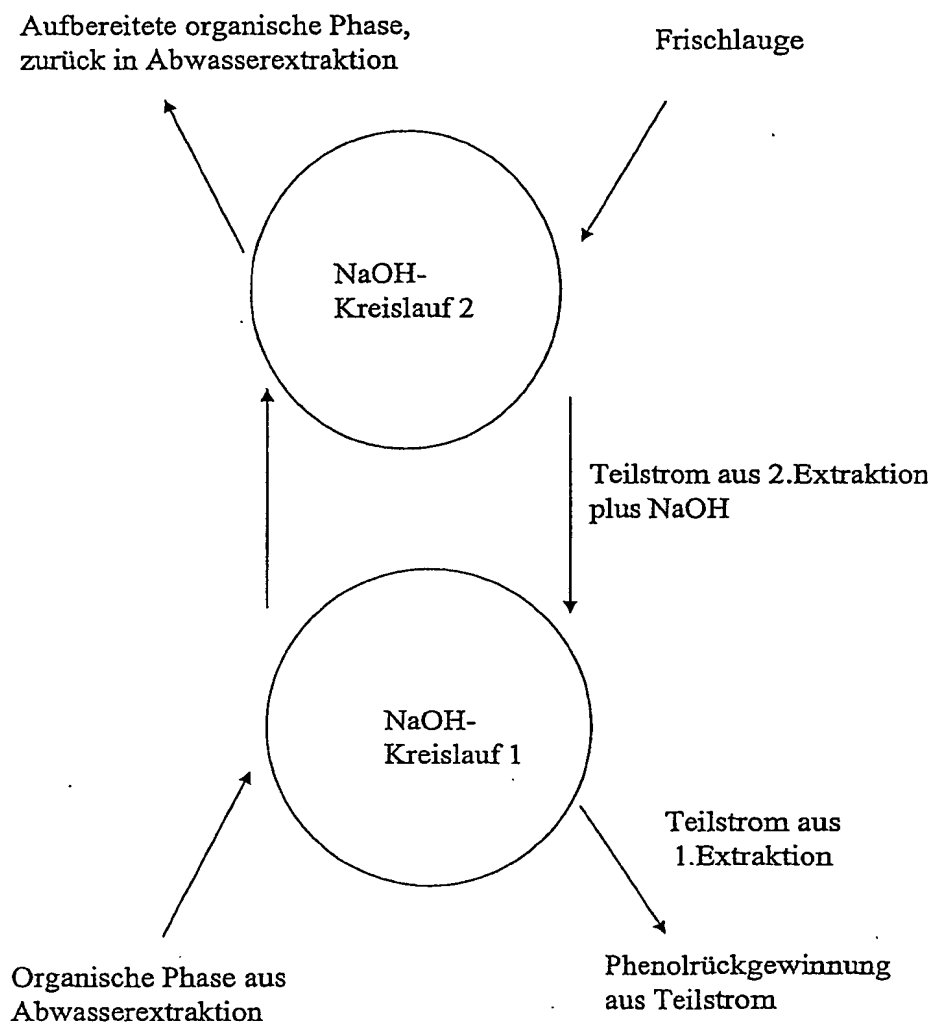


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int
 onal Application No
 PCT/EP 03/01282

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01D3/06 C01D3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01D C01B C08G C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 340 736 B1 (VANDENBUSSCHE RAIMUND FRANS ET AL) 22 January 2002 (2002-01-22) the whole document	1
A	DE 195 10 063 A (BAYER ANTWERPEN NV) 26 September 1996 (1996-09-26) cited in the application the whole document	1
A	US 2 733 981 A (A. I. MENDOLIA) 7 February 1956 (1956-02-07) claim 7	1
A	US 3 259 568 A (DUNNING HERBERT N ET AL) 5 July 1966 (1966-07-05) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2003

Date of mailing of the international search report

26/05/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devisme, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No

PCT/EP 03/01282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6340736	B1	22-01-2002	AU 1457201 A 04-06-2001
			CN 1402749 T 12-03-2003
			EP 1242502 A1 25-09-2002
			WO 0138419 A1 31-05-2001
DE 19510063	A	26-09-1996	DE 19510063 A1 26-09-1996
US 2733981	A	07-02-1956	NONE
US 3259568	A	05-07-1966	GB 1053030 A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int'l. Aktenzeichen

PCT/EP 03/01282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01D3/06 C01D3/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01D C01B C08G C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 340 736 B1 (VANDENBUSSCHE RAIMUND FRANS ET AL) 22. Januar 2002 (2002-01-22) das ganze Dokument	1
A	DE 195 10 063 A (BAYER ANTWERPEN NV) 26. September 1996 (1996-09-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 2 733 981 A (A. I. MENDOLIA) 7. Februar 1956 (1956-02-07) Anspruch 7	1
A	US 3 259 568 A (DUNNING HERBERT N ET AL) 5. Juli 1966 (1966-07-05) das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devisme, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6340736	B1	22-01-2002	AU	1457201 A	04-06-2001
			CN	1402749 T	12-03-2003
			EP	1242502 A1	25-09-2002
			WO	0138419 A1	31-05-2001
DE 19510063	A	26-09-1996	DE	19510063 A1	26-09-1996
US 2733981	A	07-02-1956	KEINE		
US 3259568	A	05-07-1966	GB	1053030 A	